

**KOREAN INDUSTRIAL  
PROPERTY OFFICE**



This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

Application Number: Patent Application No. 2001-52112

Date of Application: 28 August 2001

Applicant(s): Samsung SDI Co., Ltd.

19 October 2001

**COMMISSIONER**

1020010052112

2001/10/22

[Document Name] Patent Application  
[Application Type] Patent  
[Receiver] Commissioner  
[Reference No.] 0007  
[Filing Date] 2001.08.28  
[IPC] H01M  
[Title] Anode thin film for Lithium secondary battery  
[Applicant]

[Name] Samsung SDI Co., Ltd.  
[Applicant code] 1-1998-001805-8

[Attorney]

[Name] Young-pil Lee  
[Attorney's code] 9-1998-000334-6  
[General Power of Attorney Registration No.] 1999-050326-4

[Attorney]

[Name] Hae-young Lee  
[Attorney's code] 9-1999-000227-4  
[General Power of Attorney Registration No.] 2000-004535-8

[Inventor]

[Name] PARK, Young Sin  
[I.D. No.] 700303-1559937  
[Zip Code] 442-470  
[Address] 225-501 Hwanggol Maeul Byucksan Apt., Youngtong-dong  
Paldal-gu, Suwon-city, Kyungki-do  
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] OH, Joo Yeal  
[I.D. No.] 530810-1788016  
[Zip Code] 135-230  
[Address] 110-906 Saemteo Maeul Hyundai Apt., Ilwon-dong  
Gangnam-gu, Seoul  
[Nationality] Republic of Korea

## [Inventor]

[Name]	PAIK, Hong Koo
[I.D. No.]	521020-1058318
[Zip Code]	135-110
[Address]	95-202 Hyundai Apt., Apgujeong-dong Gangnam-gu, Seoul
[Nationality]	Republic of Korea

## [Inventor]

[Name]	LEE, Sung Man
[I.D. No.]	570527-1067332
[Zip Code]	200-170
[Address]	108-201 Green Town Apt., Toegye-dong Chuncheon-city, Kangwon-do
[Nationality]	Republic of Korea

## [Priority Claimed]

[Application Country]	Republic of Korea
[Type of Application]	Patent
[Application No.]	10-2000-0068728
[Filing Date]	2000.11.18
[Priority Document]	Attached

[Request for Examination] Requested

[Application Order]	I/We file as above according to Art. 42 of the Patent Law.
	Attorney Young-pil Lee
	Attorney Hae-young Lee

## [Fee]

[Basic page]	20 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	5 Sheet(s)	5,000 won
[Priority claiming fee]	1 Case(s)	26,000 won
[Examination fee]	10 Claim(s)	429,000 won
[Total]		489,000 won

## [Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)\_1 copy



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2001년 제 52112 호  
Application Number PATENT-2001-0052112

출원 년 월 일 : 2001년 08월 28일  
Date of Application AUG 28, 2001

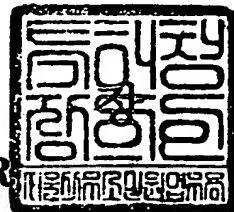
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2001 년 10 월 19 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0007
【제출일자】	2001.08.28
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	리튬 2차 전지용 음극 박막
【발명의 영문명칭】	Anode thin film for Lithium secondary battery
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박영신
【성명의 영문표기】	PARK, Young Sin
【주민등록번호】	700303-1559937
【우편번호】	442-470
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을 벽산아파트 225동 501호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오주열
【성명의 영문표기】	OH, Joo Yeal
【주민등록번호】	530810-1788016
【우편번호】	135-230

【주소】	서울특별시 강남구 일원동 샘터마을 현대아파트 110동 906호		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	백홍구		
【성명의 영문표기】	PAIK, Hong Koo		
【주민등록번호】	521020-1058318		
【우편번호】	135-110		
【주소】	서울특별시 강남구 압구정동 현대아파트 95동 202호		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	이성만		
【성명의 영문표기】	LEE, Sung Man		
【주민등록번호】	570527-1067332		
【우편번호】	200-170		
【주소】	강원도 춘천시 퇴계동 그린타운아파트 108동 201호		
【국적】	KR		
【우선권주장】			
【출원국명】	KR		
【출원종류】	특허		
【출원번호】	10-2000-0068728		
【출원일자】	2000.11.18		
【증명서류】	첨부		
【심사청구】	청구		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	20	면	29,000 원
【가산출원료】	5	면	5,000 원
【우선권주장료】	1	건	26,000 원
【심사청구료】	10	항	429,000 원
【합계】	489,000 원		

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차 전지용 음극 박막을 제공한다. 이 때 상기 음극 활물질층은 실리콘(Si)층과 은(Ag)층이 적층된 다층 박막 또는 실리콘(Si)과 은(Ag)을 포함하는 단일층인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 음극 박막은 충방전 과정에서 발생하는 실리콘의 부피 팽창 및 수축을 억제하여 사이클 특성을 크게 향상할 수 있다. 따라서, 이 박막 음극을 채용하면, 전극과 전해질 계면의 화학적 안정성 및 기계적 안정성이 크게 개선되어 수명 특성이 향상된 리튬 2차 전지를 제조할 수 있다.

**【대표도】**

도 2



## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

리튬 2차 전지용 음극 박막{Anode thin film for Lithium secondary battery}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 통상적인 박막 전지의 개략적인 구조를 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 다층 박막을 채용한 음극의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이고,

도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 2차 전지의 사이클 특성을 비교한 도면이고,

도 4는 본 발명의 실시예 1의 MSA-1, MSA-2, MSA-4 구조의 다층 음극 박막을 채용한 음극의 실리콘(Si)층의 두께에 따른 사이클 특성을 비교한 도면이고,

도 5a는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 다층 박막을 채용한 음극의 실리콘(Si)층의 총두께에 따른 첫번째 사이클에서의 충전 용량, 방전 용량 및 비가역적 용량을 나타낸 도면이고,

도 5b는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 다층 박막을 채용한 음극의 은(Ag) 층의 총두께에 따른 첫번째 사이클에서의 충전 용량, 방전 용량 및 비가역적 용량을 나타낸 도면이고,

도 6은 본 발명의 실시예 1의 MSA-1과 MSA-6 구조의 다층 음극 박막을 채용한 음극의 은(Ag)층의 두께에 따른 사이클 특성을 비교한 도면이고,

도 7은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 MSA-4와 MSA-5 구조의 다층 음극 박막을 채용한 음극의 사이클 특성을 도시한 그래프이고,

도 8은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 실리콘-은 단일층 음극 박막을 채용한 음극의 사이클 특성을 도시한 그래프이다.

<도면의 주요 부분에 대한 간단한 설명>

11, 21.... 집전체    12... 캐소드

13.... 애노드    14.... 전해질

15.... 보호층

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<14>    본 발명은 리튬 2차 전지용 음극 박막에 대한 것으로, 보다 상세하게는 집전체상에 형성되는 음극 활물질층 형성 재료로서 실리콘(Si)과 은(Ag)을 사용함으로써 충방전 사이클 특성이 개선된 리튬 2차 전지의 음극 박막에 관한 것이다.

<15>    최근 마이크로 일렉트로닉스(microelectronics) 산업의 발전과 전자 소자(electronic device)의 소형화, 고성능화 및 초소형 센서 기기 등이 개발됨에 따라 이들을 구동시킬 전원으로서 초소형 및 초박형의 전지에 대한 필요성이 점점 높아지고 있다.

<16>    도 1은 종래 기술에 따른 박막 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

<17> 이를 참조하면, 박막 전지는 기본적으로 집전체 (11)상에 캐소드(cathode) (12), 전해질(electrolyte) (14) 및 애노드(anode) (13)가 박막 형태로 순차적으로 적층된 구조를 구비하고 있고, 전체적인 두께가 약  $10\mu\text{m}$  정도로 제조됨에 따라 다음과 같은 잇점을 갖고 있다.

<18> 즉, 박막으로 증착하여 캐소드 근처에 애노드를 배치함으로써 전류 밀도가 높고, 전지 효율 특성이 우수하며, 박막으로 형성하므로 이온간의 이동 거리가 줄어들게 되어 이온의 이동이 보다 용이해지고 빨라지기 때문에 반응 물질의 함량을 매우 줄일 수 있게 된다. 또한 이와 같은 박막 전지는 특별한 목적에 부합되도록 임의의 모양과 크기로 제작하기가 용이하여 초소형 전자 소자, MEMS(Micro Electro Mechanical System) 소자 및 초소형 센서들을 구동시키는 주전원으로서 매우 유망하다.

<19> 박막 전지는 특히 반도체의 제조 공정과 동일한 방법에 따라 제조되기 때문에 반도체 칩 위에 전자 회로와 함께 실장될 수 있어 이를 백-업(back-up) 전원으로 하는 CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor) 메모리 칩을 구현할 수 있다. 또한 전자 기기의 불용 공간을 최소화시켜 공간 이용 효율을 극대화시킬 수 있고, 적절한 설계와 식각 공정을 통한 직렬 및 병렬 연결로 다양한 전압 및 용량을 가진 전지로 구현될 수 있어 이용 범위가 매우 광범위하다.

<20> 현재까지 박막 전지에 대한 연구는 주로  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiCoO}_2$ , 및  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등으로 이루어진 양극 박막 제조 및 평가에 집중되어 있고, 이에 대하여 만족할 만한 결과들이 보고되고 있다. 그리고 이러한 박막 전지의 음극 박막으로는 리튬 금속을 증착하여 형성된 리튬 금속 박막에 대한 것이 주류를 이루고 있다.

- <21> 그런데, 리튬 금속은 180℃ 정도로 용점이 낮은 편이라서 패키징(packaging)과정에 수반되는 솔더링(soldering) 공정에서 발생하는 열로 인해 용융되어 디바이스를 손상시킬 수 있다. 또한 리튬 금속은 대기중에서의 높은 반응성으로 인해 취급상 어려움이 많고 수분과 산소로부터 격리하기 위한 별도의 장치를 부가적으로 설치해야 하는 등 초소형 전자기기 전원의 전극 물질로서 실질적으로 응용되기에는 많은 문제점을 안고 있다.
- <22> 상술한 리튬 금속 박막 이외에, 음극 박막으로서 실리콘 틴 옥시나이트라이드(silicon tin oxynitride: SITON), 주석 산화물( $\text{SnO}_2$ ) 및 질화물 계열로 이루어진 음극 박막이 시도되었으나 초기 충방전 사이클에서 발생하는 비가역 반응을 제어하지 못하고 있는 실정이다.
- <23> 한편, 리튬의 낮은 충방전 효율을 극복하기 위해 리튬 합금에 대한 연구가 진행되었는데 리튬과 합금이 가능한 금속으로는 주석(Sn), 실리콘(Si) 또는 알루미늄(Al)이 차세대 음극 활물질로서 주목받고 있다. 그런데 이러한 음극 활물질들은 리튬에 대해 낮은 전압 구간에서의 용량 특성이 우수하지만, 충방전 과정에서 리튬의 삽입과 탈리에 따라 발생하는 활물질의 부피 변화는 박막 내부 및 계면에서 응력을 발생시킴으로써 음극 박막의 구조를 퇴화시켜 사이클 특성을 저해하고 특히 고체 전해질을 사용하는 박막 전지의 경우, 전극과 집전체간의 계면에서의 접착력이 현저하게 저하됨으로써 전지 성능을 저하시킬 수 있다. 따라서 첫 번째 충방전 사이클에서 리튬의 삽입 또는 탈리되는 과정에서 비가역 반응으로 인한 용량 감소가 없고, 사이클 특성이 우수한 물질을 개발하는 것이 선결과제이다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

- <24> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 충방전 사이클 특성이 개선된 리튬 2차 전지용 음극 박막을 제공하는 것이다.

**【발명의 구성 및 작용】**

- <25> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는,
- <26> 집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차 전지용 음극 박막에 있어서,
- <27> 상기 음극 활물질층이, 실리콘(Si)층과 은(Ag)층이 적층된 다층 박막인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막을 제공한다.
- <28> 본 발명의 기술적 과제는 또한, 집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차 전지용 음극 박막에 있어서,
- <29> 상기 음극 활물질층이, 실리콘과 은을 포함하는 단일층으로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막에 의하여 이루어진다.
- <30> 상기 다층 박막은 특히 Si/Ag/Si막, Si/Ag/Si/Ag막, Si/Ag/Si/Ag/Si/Ag막, Si/Ag/Si/Ag/Si/Ag/Si/Ag막, 또는 Ag/Si/Ag/Si/Ag/Si/Ag막인 것이 바람직하다.
- <31> 또한, 본 발명의 음극 박막은 다층 박막의 최상층이 은(Ag)으로 이루어지는 것이 바람직한데, 이는 이 조건을 만족시킬 때 이러한 음극 박막을 채용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 보다 우수하기 때문이다.

<32> 본 발명의 음극 박막은, 상기 실리콘(Si)층과 은(Ag)층이 교호적으로 형성되는 것이 바람직하며, 특히 상기 은(Ag)층을 실리콘(Si)층 사이에 형성하는 것이 보다 바람직하다.

<33> 실리콘은 원래 리튬(Li)에 대해 낮은 전압 구간에서 큰 용량을 나타내어 음극 활물질로서 많은 장점을 가짐에도 불구하고 충방전 과정에서 발생하는 큰 부피 변화에 의한 활물질 퇴화를 제어하지 못하여 음극 활물질로서의 응용이 제한적이었다. 본 발명에서는 이와 같은 실리콘이 갖고 있는 단점 즉, 실리콘의 부피 팽창에 따른 응력을 완화해주면서 리튬 이온과 전자가 이동할 수 있는 매질로서 작용가능한 은(Ag)을 함께 사용하여 음극 활물질층을 형성한 데 그 특징이 있다. 여기서 은은 실리콘과 반응하지 않기 때문에 리튬-실리콘 반응의 용량 및 가역성을 확보하고 향후 박막 전지의 패키징 공정에서 요구되는 가열 조건에서 활물질 구조의 안정성을 확보할 수 있게 한다. 그리고 이러한 음극 활물질층을 채용하고 있는 리튬 2차 전지에 있어서, 충방전 사이클 특성은 음극 활물질로 사용한 실리콘(Si)과 은(Ag)의 각 층의 두께와 배열 순서, 전체적인 음극 활물질층의 두께, 박막 형성시 열처리 조건, 음극 활물질층으로서 은과 실리콘 함유 단일층 형성시 은과 실리콘의 혼합 중량비 등에 의해 각 상들의 미세 구조, 결정성, 크기 및 분포 양상이 제어됨으로써 다양한 값을 얻을 수 있다.

<34> 이하, 도 2의 a-e를 참조하여 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 음극 박막을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

<35> 도 2의 a-e에 도시된 바와 같이, 본 발명의 음극 박막은 집전체와 그 상부에 음극 활물질층으로서 실리콘(Si)층과 은(Ag)층이 적층된 다층 박막을 구비함

으로써 구성된다. 본 발명의 음극 박막에서, 상기 음극 집전체는 특별히 한정되지는 않으나, 통상 구리 박막을 사용하며, 이때 집전체의 두께는 통상 100~300 nm이다.

<36> 도 2의 a의 음극 활물질층은 Si층/Ag층/Si층/Ag층/Si층/Ag층/Si/Ag층이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 도 2의 b의 활물질층은 Si층/Ag층/Si층/Ag층/Si층/Ag층이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 도 2의 c의 음극 활물질층은 Si층/Ag층/Si층/Ag층이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 도 2의 d의 음극 활물질층은 Si층/Ag층/Si층이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 도 2의 e의 음극 활물질층은 Ag층/Si층/Ag층/Si층/Ag층/Si층/Ag층이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다.

<37> 도 2의 a-e에 도시된 바와 같이, 본 발명의 음극 활물질층은 실리콘(Si)층과 은(Ag)층이 교호적으로 적층된 것이 바람직하며 특히, 실리콘층 사이에 은층을 형성하면 실리콘(Si)의 부피 팽창을 억제하는 효과가 더욱 크기 때문에 효과적이다.

<38> 실리콘(Si)층의 두께 및 적층수는 음극 활물질의 양과 비례하므로 디바이스의 요구와 캐소드의 용량에 따라 다양하게 변화시킬 수 있으나, 50~250Å 범위인 것이 바람직하다. 만약 실리콘층의 두께가 50Å보다 작은 경우는 요구되는 용량의 설계를 위해 실리콘/은 다층 박막의 층수가 증가하게 되는데 은(Ag)층의 수가 소정 범위 이상으로 증가하면 음극 박막의 과전압(overpotential)이 증가하는 문제가 있고, 실리콘층의 두께가 250Å 보다 큰 경우에는 실리콘의 부피 팽창을 충분히 억제하지 못하는 문제가 있다.

<39> 또한, 은(Ag)은, 0.08V 이하의 낮은 전압 구간에서 리튬과 반응하여 안정한 은-리튬(Ag-Li) 합금을 형성한다. 그러나 충전 과정에서는 이와 반대로 형성된 Li-Ag 합금이 Li과 Ag으로 분해하는 반응이 느리게 진행되어 반응한 리튬이 다 빠져나오지 못하고 가역성이 저하되어 비가역 용량으로 작용한다. 따라서 이와 같은 역할을 수행할 수 있도록 은을 최소한의 두께로 증착하며, 10~70Å 범위로 형성하는 것이 바람직하다. 만약 은층의 두께가 10Å보다 작은 경우에는 실리콘층의 부피 변화를 억제시키는 효과가 미미하고, 은층의 두께가 70Å보다 큰 경우에는 Li-Ag 합금이 Li과 Ag으로 분해하는 반응속도가 저하되는 문제점이 있다.

<40> 본 발명의 집전체 상부에 적층되는 실리콘/은 다층 박막은 적층 순서 및 적층 두께에 따라 다양한 성능을 갖는 리튬 2차 전지를 얻을 수 있다. 다층 박막의 최상층이 도 2의 d와 같이 실리콘층인 경우에는 특히 전지 용량이 우수하며, 최상층이 도 2의 a 내지 d 및 e와 같이 은층인 경우에는 사이클 특성이 매우 우수하다. 그리고 다층 박막의 최상층이 은층인 경우에는 전해질과의 계면에서 실리콘의 부피 팽창 및 수축에 의한 크랙킹과 실리콘 활물질의 소실을 억제하는 작용을 하기 때문이다.

<41> 또한, 본 발명의 음극 박막에서는 음극 활물질층으로서, 도 2의 a-e와 같이 실리콘층과 은층이 적층된 다층 박막을 형성하는 대신 도 2의 f에 도시된 바와 같이 실리콘(Si)과 은(Ag)을 포함하는 단일막을 형성하는 것도 가능하다. 이 때 상기 집전체와 음극 활물질층 사이에는 바나듐(V), 니켈(Ni), 몰리브데늄(Mo), 구리(Cu)로 이루어지는 균으로부터 선택된 1종 이상으로 된 완충막이 더 형성되는 것도 가능하다.



<42> 본 발명의 음극 박막에 있어서, 실리콘층과 은층이 적층된 다층 박막 또는 실리콘과 은 함유 단일층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지는 않는다. 구체적인 제조방법으로는 스퍼터링, 전자선 증착방법, 이온선 보조증착 등을 들 수 있다.

이 때 각 방법의 공정 조건은 특별히 제한되지 않으나, 이들 각각의 방법에 대하여 부연설명하면 다음과 같다.

<43> 상기 스퍼터링 방법에 의하여 증착하면, 각 성분들이 매우 미세하고 균일한 분포를 가지며 기판의 냉각 정도에 따라 비정질 또는 나노 결정 구조의 박막을 얻을 수 있다. 그리고 모자이크 형태의 타겟을 이용한 모자이크 스퍼터링 또는 두 개 이상의 타겟을 사용한 동시 스퍼터링 또는 합금 타겟을 이용한 스퍼터링을 이용하여 이용하면 다원계 박막을 요구하는 조성에 맞춰 동시 증착 방법으로 제조할 수 있다.

<44> 별도의 스퍼터링 타겟을 동시에 스퍼터링하여 증착하는 경우, 각각의 타겟에 인가되는 고주파 전력을 조절함으로써 다양한 조성의 박막을 얻을 수 있다. 동시 스퍼터링시에는 다른 증착조건(증착 압력, 가스 흐름속도, 가스 비율)은 동일하므로 박막의 조성을 조절하기 위해서는 각각의 타겟에 인가되는 고주파 전력만이 변수가 된다. 통상, 기본 물질(Si)의 증착 전력은 동일하게 유지하고 첨가되는 물질의 증착 전력을 변화시킨다. 예를 들어, 실리콘의 경우는 증착 전력은 100 내지 300W 범위이고, 금속(M)의 경우는 0 내지 100W 범위이다. 그리고 모자이크 타겟 방식일 경우에는 스퍼터링의 공정 조건이 모두 동일하며, 칩의 갯수가 조성 변화의 변수가 된다.

<45> 이온선 보조 증착법을 이용하여 증착하면, 가속된 전자빔이 기판에 증착되는 원자들과 충돌하면서 원자들의 이동도 및 반응성을 증가시키는 효과로 이온선 조건을 적절하게 조절함으로써 다성분계 비정질 및 결정질의 박막을 제조할 수 있다. 박막의 조성은 각 증발원에 인가되는 전자선의 전자선 전류를 조절하여 변화시킬 수 있으며, 증착된 박막의 결정성 및 미세구조는 Ar 이온의 플럭스와 가속 전압을 변화시킴으로써 조절할 수 있다.

<46> 전자선 증착방법은 전자선을 각각 다른 증착 소오스에 동시에 집속, 증발시켜 기판에 동시 증착한다. 이와 동시에 아르곤 이온을 가속시켜 기판에 조사함으로써 증착원자들의 이동도를 증가시키거나 박막의 표면상태를 변화시킬 수 있다. 박막의 조성은 각 증발원에 인가되는 전자빔의 전자 플럭스(전자선 전류)를 조절하여 변화시킬 수 있으며, 가속 전압을 변화시킴으로써 증착된 박막의 결정성 및 미세 구조를 조절할 수 있다.

<47> 본 발명에서는 실리콘과 은 함유 단일층 형성시, 상술한 방법중 특히 실리콘(Si)과 은(Ag)을 동시 스퍼터링(Co-Sputtering)법에 따라 증착하는 방법을 이용한다. 이와 같이 동시 스퍼터링법으로 단일층을 형성할 때는 실리콘 내에 분포되어 있는 은의 분포 양상, 입자 크기, 혼합비 등에 따라 최종적으로 얻어지는 음극 활물질층의 특성이 약간씩 달라지나, 실리콘 사이에 은을 미세한 입자 상태로 그리고 골고루(uniform) 분포되게끔 제어함으로써 도 2의 a-e에 도시된 바와 같은 상기 실리콘/은의 다층 박막과 같은 효과를 얻을 수 있다. 이 때 실리콘(Si)과 은(Ag)을 포함하는 단일막은 실리콘(Si)과 은(Ag)이 7 : 3 내지 3 : 7의 혼합몰비로 구성되는 것이 바람직하다. 만약 실리콘에 대한 은의 함량이 상

기 범위보다 많은 경우에는 리튬과의 반응 활물질인 실리콘 주위에 많은 은이 존재하게 되어 실리콘이 주위의 은에 의해 차폐되는 효과를 나타내어 모든 이용 가능한 실리콘 원자에 리튬이 접근하지 못하게 되어 전극의 용량이 실제 설계한 것보다 매우 낮아지게 된다. 또한, 은의 함량이 상기 범위 미만인 경우에는 실리콘 층의 부피 변화를 억제시키는 효과가 미미한 문제점이 있다. 그리고 상기 단일층의 두께는 디바이스의 요구와 캐소드의 용량에 따라 다양하게 변화시킬 수 있으며, 상기의 조성 범위에서 실리콘 사이에 은을 미세한 입자 상태로 골고루(uniform) 분포될수 있다면 적절한 범위에서 두께의 증가가 가능하다.

<48> 한편, 본 발명의 음극 박막은, 도 2의 a 내지 f에 도시된 바와 같이 집전체와 음극 활물질층 사이에 완충막을 형성하는 것이 바람직하다. 이 완충막은 바나듐(V), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo) 및 구리(Cu)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상의 금속을 이용하여 형성하며, 음극 활물질층과 집전체간의 응력 완화 및 계면에서의 안정성을 확보하는 역할을 수행한다. 이 때 상기 완충막의 두께는 50 내지 250 Å가 바람직하다. 만약 상기 완충막의 두께가 50 Å보다 작은 경우는 상술한 바와 같은 집전체와 음극 활물질층간의 응력 완화 등의 완충(buffering) 역할을 충분히 할 수 없고, 완충막의 두께가 250 Å 보다 큰 경우는 전기화학적 특성에는 큰 영향이 없으나 전체 음극 박막의 부피 증가만을 가져오므로 바람직하지 못하다.

<49> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

<50> 실시예 1

<51> 구리(Cu) 기판 위에 2인치 직경의 실리콘(Si), 은(Ag) 및 바나듐(V) 타겟을 각각 이용하여 박막의 각 성분을 순차적으로 증착하여 하기 표 1과 같은 6가지 구조의 음극 박막을 제조하였다.

<52> 증착시, 먼저 초기 진공도를  $2 \times 10^{-6}$  torr 이하로 조절한 후 아르곤(Ar) 가스 5 mTorr 및 유량 10sccm 조건하에서 바나듐(V) 박막을 고주파(rf) 전력 50W 조건에서 200Å 두께로 증착한 후 그 상부에 은(Ag) 박막과 실리콘(Si) 박막을 번갈아 증착하였다. 이 때 실리콘 박막은 rf 전력 200W 조건에서 70 ~ 200Å 두께로 증착하며, 은 박막은 직류(dc) 270V 및 30mA 조건에서 실리콘 박막 사이에 25 ~ 50Å 두께로 증착하였다.

<53> 【표 1】

시료명	음극 활물질층 적층 구조	실리콘층 두께(Å)	은층 두께(Å)
MSA-1	Cu/V(200Å)/Si/Ag/Si/Ag/Si/Ag/Si/Ag	70	25
MSA-2	Cu/V(200Å)/Si/Ag/Si/Ag/Si/Ag	100	25
MSA-3	Cu/V(200Å)/Ag/Si/Ag/Si/Ag/Si/Ag	100	25
MSA-4	Cu/V(200Å)/Si/Ag/Si/Ag	200	25
MSA-5	Cu/V(200Å)/Si/Ag/Si	200	25
MSA-6	Cu/V(200Å)/Si/Ag/Si/Ag/Si/Ag/Si/Ag	70	50

<54> 상술한 바와 같이 제조된 음극 박막의 전기화학적 특성을 측정하기 위하여 리튬 메탈을 상대 전극 및 기준 전극으로 하고, 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합용매중에 녹아있는 1M LiPF<sub>6</sub>을 사용하여 리튬 2차 전지를 제조하였다.

<55> 비교예 1

<56> 구리 집전체 상부에 MSA-2에서의 사용된 총 실리콘 양과 동일한 실리콘 함량을 사용하여 순수한 실리콘 박막만을 300Å 두께로 증착하여 음극 박막을 완성

하였고, 이 음극 박막을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법에 따라 리튬 2차 전지를 제조하였다.

<57>        상기 실시예 1의 음극 박막(시료명: MSA-2)과 비교예 1의 음극 박막을 채용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성을 조사하였고, 그 결과는 도 3에 나타난 바와 같다. 여기서 사이클 특성은  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 리튬에 대해 0.08~1.5V 구간에서 50회 이상 충전과 방전을 실시하는 방법에 따라 평가한다.

<58>        도 3을 참조하면, 실시예 1의 음극 활물질층은 비교예 1의 실리콘 단일막보다 사이클 특성이 매우 향상됨을 알 수 있었다. 특히 실시예 1의 음극 활물질층은 50 사이클 이후에도 초기 용량의 95% 이상이 유지되었다. 이와 같이 음극 활물질층으로서 실리콘/은 다층 박막을 사용하면 순수한 실리콘 박막으로 된 음극 활물질층을 이용한 경우와 비교하여 실리콘의 부피 팽창과 수축에 따른 활물질의 퇴화가 크게 감소되어 사이클 특성이 크게 향상된다.

<59>        또한 상기 실시예 1의 MSA-1, MSA-2, MSA-4 구조의 다층 음극 박막을 채용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성을 조사하였고, 그 결과는 도 4에 나타난 바와 같다. 여기서 사이클 특성은  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 리튬에 대해 0.08~1.5V 구간에서 정전류 방식으로 100회 이상 충전과 방전을 실시하는 방법에 따라 평가하였다. 도 4에서 보면 실리콘 층의 두께가 얇을수록 충방전 사이클 특성이 우수하였다. 실리콘 층의 두께가 200Å인 MSA-4 구조의 음극 박막에서는 약 50 사이클 이후에 용량 감소가 관찰 되었으나 실리콘 층의 두께가 각각 70Å, 100Å인 MSA-1와 MSA-2 구조에서는 100회 동안의 반복적인 충전과 방전 과정에서도 용량 감소가 거의 일어나지 않았다.

<60> 한편, 도 3과 도 4를 참조하면, 첫번째 사이클에서의 비가역적인 용량이 관찰되었다.

<61> 이러한 비가역 용량의 원인을 파악하기 위하여 상기 실시예 1의 다층 박막 음극을 채용한 리튬 2차 전지에 있어서의 첫 번째 사이클에서의 충전 용량, 방전 용량 및 비가역 용량을 도 5a와 b에 나타내었다. 이 때 이 특성들은  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 리튬에 대해 0.08 ~ 1.5V 구간에서 충전과 방전을 행하는 조건하에서 평가하였다.

<62> 도 5a-b를 참조하면, 첫번째 사이클에서의 충전 및 방전 용량은 실리콘 활물질의 양에 비례하나 비가역적 용량은 활물질로 사용한 실리콘 및 은의 양과는 무관하게 일정한 값을 나타내었다. 이러한 결과로부터 첫번째 사이클에서의 비가역 용량은 방전 과정중 음극활물질 내부에 삽입된 리튬이 충전 과정에서 탈리되지 못하여 생긴 것이라기보다는 전해액과의 계면에서 발생한 부반응으로 추정되며 활물질 자체의 구조적 손상에 의한 비가역적 용량은 아닌 것으로 보여진다.

<63> 상기 실시예1의 은 층의 두께에 따른 사이클 특성을 살펴보기 위하여 MSA-1과 MSA-6 구조의 음극박막을 채용한 리튬 2차전지의 사이클 특성을 조사하였고, 그 결과는 도 6에 나타난 바와 같다. MSA-1과 MSA-6 구조 모두 우수한 사이클 특성을 나타내고 있으나, 특히 은층의 두께가  $50\text{\AA}$ 으로 증가하면서 사이클에 따른 용량 감소가  $25\text{\AA}$ 인 구조에 비해 다소 둔화되었으며, 초기 충전 용량  $18 \mu\text{Ah}$ 에서 100 사이클 후 약 95%의 용량이 유지되었다.

<64> 한편, 음극 활물질층의 최상부층이 은층인 경우와 실리콘층인 경우를 비교하기 위하여 실시예의 MSA-4와 MSA-5 구조의 다층 박막을 채용한 리튬 2차전지의 사이클 특성을 비교, 측정하였고, 그 결과는 도 7에 도시된 바와 같다.

<65> 도 7를 참조하면, 음극 활물질층의 최상부층에 실리콘이 존재하는 경우(MSA-5)가 보다 큰 전지 용량을 나타내었고, 음극 활물질층의 최상부층에 은이 존재하는 경우(MSA-4)는 실리콘이 전해액에 노출된 경우(MSA-5)보다 사이클 특성이 보다 우수하였다.

<66> 이는 최상부층이 은층인 경우, 전해질과의 계면에서 실리콘의 부피 팽창 및 수축에 의한 크랙킹(cracking)과 활물질의 소실을 억제하기 때문이다. 이러한 결과로부터 음극 활물질층의 최상부에 은층을 형성하여, 고체 전해질을 채용한 리튬 2차 전지를 제작할 경우, 전극과 전해질 계면간의 화학적 및 기계적 안정성을 크게 향상시킬 것으로 기대된다.

<67> 실시예 2

<68> 음극박막으로 실리콘(Si), 은(Ag) 및 바나듐(V) 타겟을 동시 스퍼터링하여 도 2의 f와 같은 적층 구조를 갖는 실리콘-은( $\text{Si}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$ ) 단일막을 900Å 두께로 증착한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이 때 단일층 내에서의 실리콘과 은의 함량을 조절하기 위하여 실리콘 타겟에 인가되는 rf 전력은 200W로 고정하고, 은 타겟에 인가되는 직류(dc) 전압을 조절하였다.

<69> 실시예 3

<70> 바나듐(V) 타겟 대신 니켈(Ni) 타겟을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극 박막을 제조하였다.

<71> 실시예 4

<72> 바나듐(V) 타겟 대신 몰리브데니움(Mo) 타겟을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

<73> 실시예 5

<74> 바나듐(V) 타겟 대신 구리(Cu) 타겟을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

<75> 상기 실시예 2-5의 음극 박막을 채용한 리튬 2차 전지의 사이클 특성을 조사하였다. 여기서 사이클 특성은  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 리튬에 대해 0.12~1.5V 구간에서 정전류 방식으로 50회 이상 충전과 방전을 실시하는 방법에 따라 평가하였다.

<76> 평가 결과, 실시예 2-5에 따라 제조된 리튬 2차 전지의 사이클 특성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 특히 도 8은 실시예 2의 경우에 대한 것으로서, 이를 참조해볼 때, 초기 충전 용량 약  $32\mu\text{Ah}$ 에서 50 사이클 후 약 90%의 용량이 유지되었다.

**【발명의 효과】**

<77> 본 발명의 음극 박막은 충방전 과정에서 발생하는 실리콘의 부피 팽창 및 수축을 억제하여 사이클 특성을 크게 향상시킬 수 있다. 따라서, 이 박막 음극을



채용하면, 전극과 전해질 계면의 화학적 안정성 및 기계적 안정성을 크게 개선되어 수명 특성이 향상된 리튬 2차 전지를 제조할 수 있다.

<78> 본 발명에 대해 상기 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다.

<79> 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차전지용 음극 박막에 있어서,

상기 음극 활물질층이,

실리콘(Si)층과 은(Ag)층이 적층된 다층 박막인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지용 음극 박막.

**【청구항 2】**

제1항에 있어서, 상기 집전체와 음극 활물질층 사이에 바나듐(V), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상으로 된 완충막이 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막.

**【청구항 3】**

제2항에 있어서, 상기 완충막의 두께가 50 내지 250Å인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막.

**【청구항 4】**

제1항에 있어서, 상기 실리콘층의 두께가 50 내지 250Å이고,

상기 은층의 두께가 10 내지 70Å인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막.

**【청구항 5】**

제1항에 있어서, 상기 실리콘(Si)층과 은(Ag)층이 교호적으로 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막.

**【청구항 6】**

제5항에 있어서, 상기 은(Ag)층이 실리콘(Si)층사이에 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막.

**【청구항 7】**

제1항에 있어서, 상기 다층 박막의 최상층이 은(Ag)으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막.

**【청구항 8】**

집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차 전지용 음극 박막에 있어서,

상기 음극 활물질층이,

실리콘과 은을 포함하는 단일층으로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막.

**【청구항 9】**

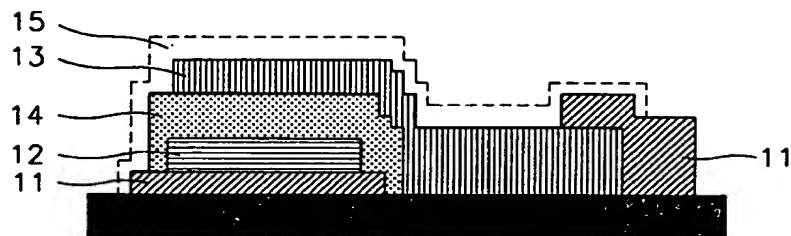
제8항에 있어서, 상기 실리콘과 은을 포함하는 단일층은 실리콘(Si)과 은(Ag)의 혼합몰비가 7 : 3 내지 3 : 7로 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬2차 전지용 음극 박막.

## 【청구항 10】

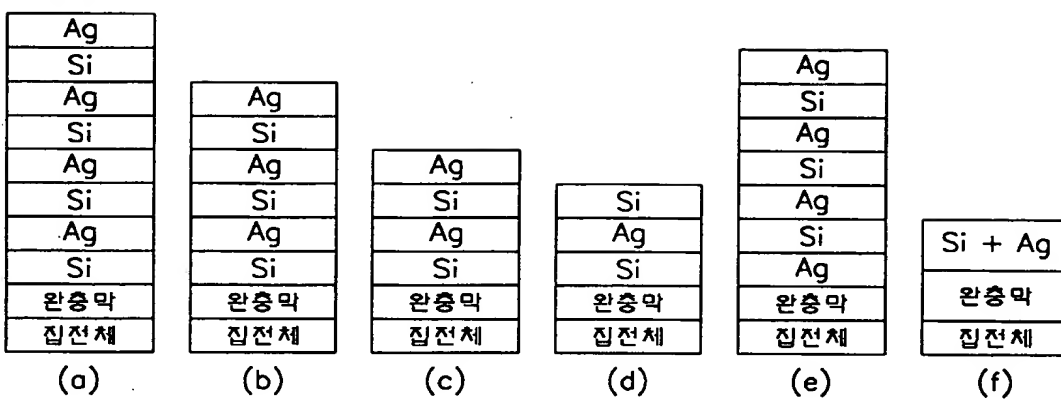
제8항에 있어서, 상기 집전체와 음극 활물질층 사이에 바나듐(V), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상으로 된 완충막이 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막.

## 【도면】

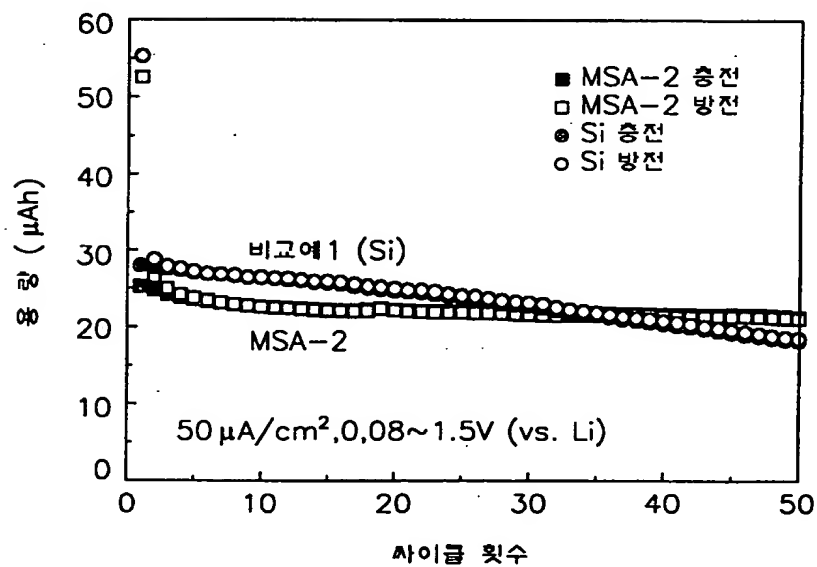
【도 1】



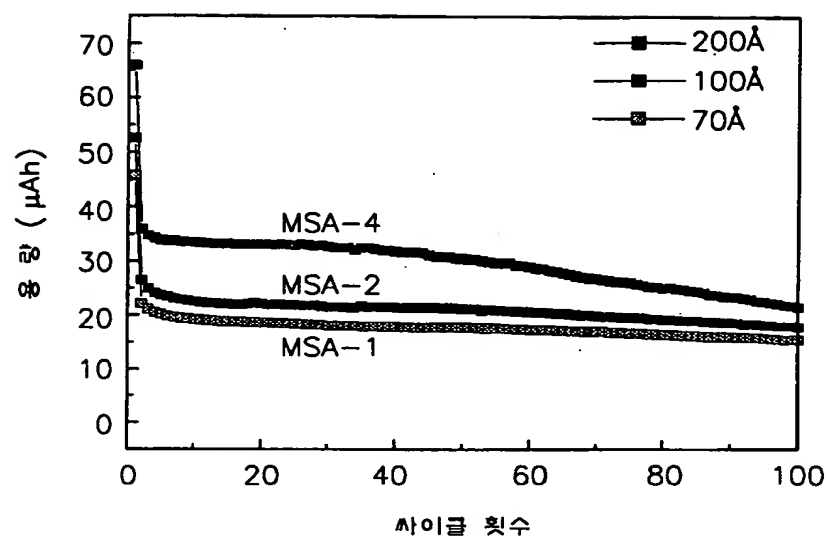
【도 2】



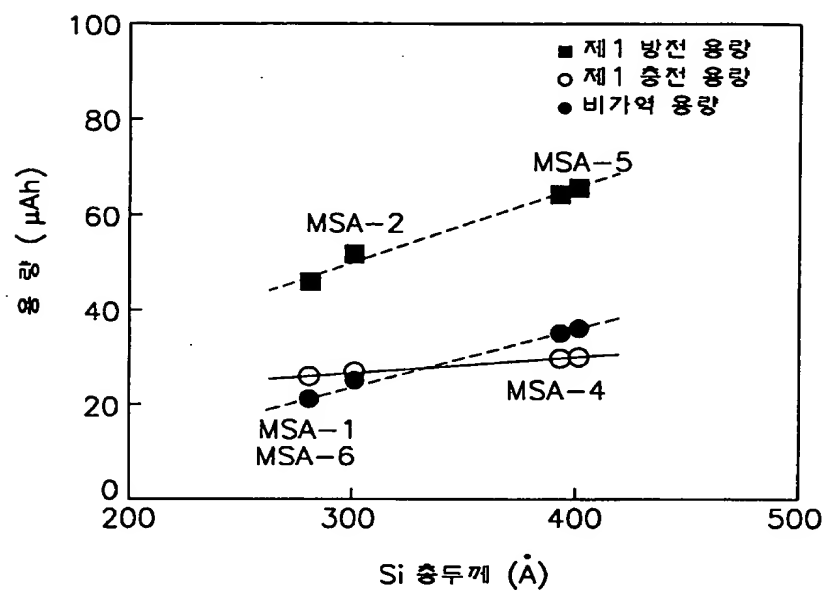
【도 3】



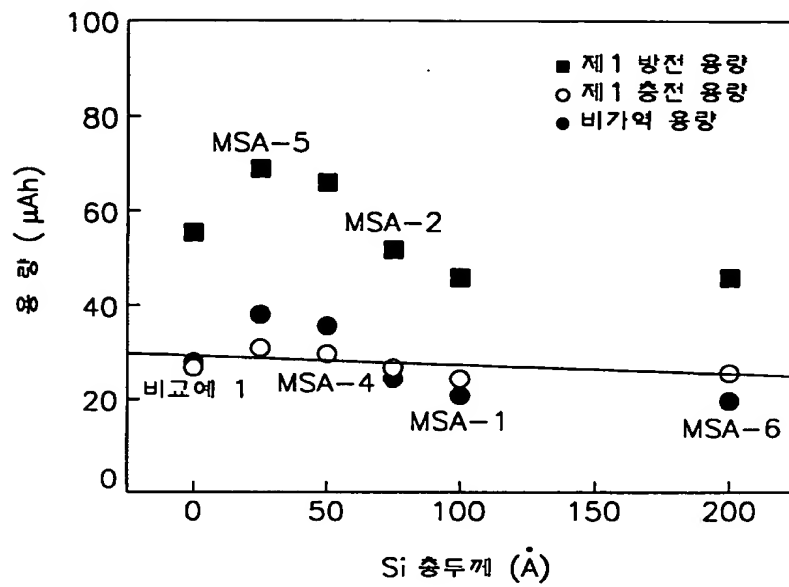
【도 4】



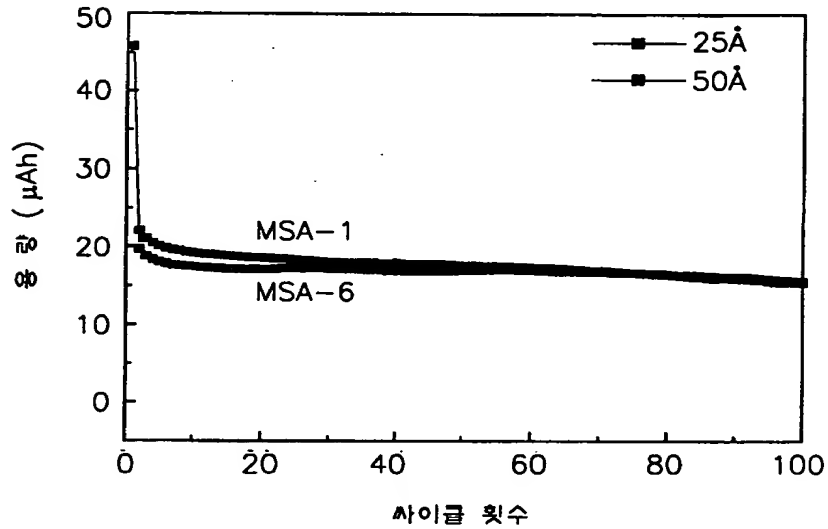
【도 5a】



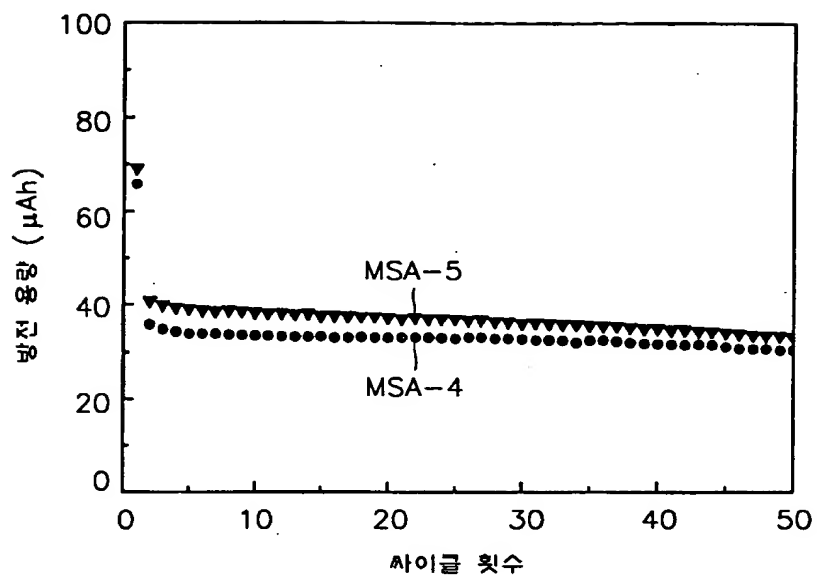
【도 5b】



【도 6】



【도 7】



【도 8】

